



TITLE:

非線形緩和過程の現象論(「相転移」研究会報告,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

西川, 恭治

CITATION:

西川, 恭治. 非線形緩和過程の現象論(「相転移」研究会報告,基研研究会報告). 物性研究 1967, 9(2): B18-B23

ISSUE DATE:

1967-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/86113>

RIGHT:

の成分であり $T \rightarrow T_c$ で $\psi_0^{(1)} \rightarrow \infty$, $\psi_0^{(2)} \rightarrow \text{finite}$, 又 $L_k^{(\alpha)}$ は kinetic coefficient である。これから例えば複素誘電率は,

$$\epsilon(\omega) = \frac{\psi_0^{(1)}}{i\omega\tau_1 + 1} + \frac{\psi_0^{(2)}}{i\omega\tau_2 + 1}, \quad \tau_1 = (L_0^{(2)} \lambda_1(0))^{-1}, \quad \tau_2 = (L_0^{(2)} \lambda_2(0))^{-1}$$

となって T_c でも $\epsilon(\omega)$ の real part が finite に残るという実験事実を説明することができる。

非線形緩和過程の現象論

西 川 恭 治 (京大理)

ここで問題にするのは, 秩序無秩序型強誘電性転移を行なう物質が, 転移温度 T_c の直上で示す次の三つの性質である。

- 1) Susceptibility $\chi(\omega)$ の実数部分 $\chi'(\omega)$ が, $\omega \sim KMC$ 附近で ω^{-1} に比例する。これは, デバイモデルによる理論 ($\chi'(\omega) \sim \omega^{-2}$) では説明できない。¹⁾
- 2) $\chi'(\omega)$ ($\omega \neq 0$) は $T = T_c$ で有限に止まる。これもデバイ理論 ($\chi'(\omega) \rightarrow 0$) と相容れない。^{1) 2)}
- 3) $\chi(\omega)$ の虚数部分 $\chi''(\omega)$ はデバイ理論で大体説明される。

これらの性質は, 通常, デバイ理論の mono-dispersive relaxation に対して, poly-dispersive relaxation 或は緩和時間の分布という形で記述されている。1), 2) の形でデバイ理論からずれて来る温度領域は, TGS や $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ では, 大体

$$(T - T_c) / T_c \lesssim 1/100$$

である。

私はこれを, T_c 近傍で現われる spatial fluctuation の非線形効果と

して説明する事を試みた。詳しくは文献 3) に発表してあるので、ここではエッセンスだけに止める。

出発点は、巨視的分極の時間相関で表わされる $\chi(\omega)$ を、微視的分極の相関と関係づける Glarum の公式⁴⁾ である。

$$\chi(\omega) = A(T, \omega) \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \frac{d}{dt} \langle \mu \cdot \mathbf{m}(t) \rangle$$

ここに $A(T, \omega)$ は T 及び ω のゆっくり変化する関数で、 $\mathbf{m}(t)$ は、着目する双極子モーメント μ のまわりのある領域（巨視的には小さく、原子間隔に比べては大きい。）の時刻 t における分極である。この公式が成り立つためには、 \mathbf{m} と外界との相互作用が巨視的に扱える事が必要である。この要請から、 \mathbf{m} をきめる領域の大きさは、双極子間の有効相関距離 λ より大きくななければならない。 $T \rightarrow T_c$ と共に λ は大きくなるから、 \mathbf{m} もそれにつれて大きな領域の分極を表わすようになる。 T_c 近傍での分極はここから現われる。

さて、 $\mathbf{m}(t)$ の運動は一般に著しく複雑である。その中で、特に次の三つの性質に着目する。

- $\mathbf{m}(t)$ は $T \rightarrow T_c$ にともない、critical slowing-down を示す。それは、 \mathbf{m} が λ^3 より大きい領域の分極だからである。
- $\mathbf{m}(t)$ の運動は、一般に "非線形" である。それは $\mathbf{m}(t)$ が微視的な領域の分極だからである。
- 非線形項は 3 次から始まる。それは、 T_c より上では $\mathbf{m} \rightarrow -\mathbf{m}$ によって方程式が不変でなければならないからである。

ここで "非線形" というのは、 \mathbf{m} を線形理論での normal modes \mathbf{M}_k を使って表わした時、 $d\mathbf{m}/dt$ が \mathbf{M}_k の一次結合では表わせない、という意味である。また 3 次の非線形項とは、一般に $\mathbf{M}_k \mathbf{M}_{k'}, \mathbf{M}_{k''}$ という形で表わせる項の事である。

今 a) により、 $d\mathbf{m}/dt$ の線形部分は $T - T_c$ と共に著しく小さくなる。その結果 T_c 近くでは 3 次の非線形項が重要になる。これが T_c 近くでの異常性にきいて来るのではないか、というのが私の考えである。

非線形効果を厳密に調べるのは大変なので、以下では次のようなモデル方程式について調べてみる。

$$\frac{ds(t)}{dt} = -\nu_0 s(t) - \nu_1 s^3(t) + f(t) \quad (2)$$

ここに $s(t)$ は $\mathbf{m}(t)$ の μ 方向の成分を $-1 \leq s \leq 1$ となるように規格化したもので、係数 ν_0 、 ν_1 は

$$\nu_0 \propto (T - T_c) \quad (3)$$

$$\nu_1 > 0 \quad (4)$$

とする。(3) は critical slowing-down を表わし、(4) は T_c での転移が 2 次である事を表わす。 $f(t)$ は一種の random force で、以下では充分早い process を表わしていると仮定する。(2) 式は、上の a) b) c) の性質を示す最も簡単な方程式である事を強調しておく。

(2) を充分長い time scale で近似的に解くと、

$$s(t) \sim \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2 2^{2n}} g^{2n+1} e^{-t/\tau_n} \quad (5)$$

$$g \sim \sqrt{\frac{\nu_1}{\nu_0}} s / \sqrt{1 + \frac{\nu_1}{\nu_0} s^2} \quad (6)$$

$$\tilde{s} = s(t=0) + \int_0^{\infty} dt' f(t') \quad (7)$$

$$\tau_n = [(2n+1)\nu_0]^{-1} \quad (8)$$

これは、 $s(t)$ の緩和過程が polydispersive であり、しかもその緩和時間の分布が $\nu_0 \rightarrow 0$ と共に広がって行く事を示している。この性質は、文献 1) の実験結果と定性的に一致している。

次に (5) を (1) に代入して $\chi(\omega)$ を計算すると

$$\chi(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \frac{1}{i\omega\tau_n + 1} \quad (9)$$

という形に書かれる。これは、高周波の極限では

$$\chi'(\omega) \doteq \frac{1}{\omega^2 \tau_0^2} \sum_{n=0}^{\infty} C_n [2n+1]^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\chi''(\omega) \doteq \frac{1}{\omega \tau_0} \sum_{n=0}^{\infty} C_n (2n+1)$$

となるが、これを計算すると、

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi(0)}{\omega^2 \tau_0^2} \{ 1 + 4\tau_0 \nu_1 b_1 + 3\tau_0^2 \nu_1^2 b_2 \} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi(0)}{\omega \tau_0} \{ 1 + \tau_0 \nu_1 b_1 \} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、

$$b_n = \frac{\langle \mu_s^{\sim 2n+1} \rangle}{\langle \mu_s^{\sim} \rangle} \quad \dots\dots\dots (13)$$

今特に、

$$b_n \propto \tau_0^{-1} \propto \chi(0)^{-1} \quad \dots\dots\dots (14)$$

と仮定すると、 $T \rightarrow T_c$ で $\chi'(\omega)$ は有限、かつ $\chi''(\omega)$ はデバイ現論と本質的に変わらないという結果がえられる。(14) は微視的立場から証明されねばならない仮定だが、 $\langle \mu_s^{\sim} \rangle$ が $\chi(0)$ に比例する事を考えれば、全然無理な仮定でもなさそうに思える。

(11) (12) は、(14) を仮定すれば、一応最初にのべた $\chi(\omega)$ の性質の中の 2) と 3) を説明しているが、性質 1) とは相容れない。これは、 $\omega \rightarrow \infty$ の極限を考えたためと思われる。実際には、 $\omega \sim KMC$ という周波数領域では (10) の近似はよくないであろう。しかし、いずれにせよ (9) で n の大きい所のふるまいが重要と思われるから、その領域での C_n の形を適当に仮定して調べてみる事は興味深い。今、 C_n の n の大きいところでの漸近形として、

Kinetic Ising Model

$$C_n \sim \frac{(\tau_0 \nu_1)^a}{(2n+1)^b} \exp[-\tau_0/\tau_n] \quad (15)$$

を採用し, $\omega \rightarrow \infty$ で上の結果がえられるように a, b の関係を定めると,

$$a = b - 1 \quad (16)$$

がえられる。(15), (16) を使って(9) を計算すると,

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &\sim (\tau_0 \nu_1)^a \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-\tau_0/\tau_n]}{(2n+1)^a [i\omega\tau_0 + 2n+1]} \\ &\sim \left(\frac{\nu_1}{\omega}\right)^a \int_{1/\omega\tau_0}^{\infty} dt \frac{t^{1-a} - i t^{-a}}{1+t^2} e^{-\omega\tau_0 t} \quad (17) \end{aligned}$$

ここで, $\omega\tau_0 \ll 1$ という周波数領域に限り, 且つ $a=1$ とおくと, (17) は

$$\chi(\omega) \sim \frac{\nu_1}{\omega} \int_{1/\omega\tau_0}^{\infty} dt \frac{1-i/t}{1+t^2}$$

となる。これは, 文献 1) の実験式

$$\chi(\omega) \sim \frac{1}{\omega} \int_{1/\omega\tau_0}^{\infty} dt \left[1 - \frac{i}{t}\right] e^{-t^2} \exp\left[-\frac{1}{\omega^2 \tau_0^2}\right]$$

と非常によく似た形をしている。勿論 (15) は何ら根拠のない仮定であるが。

文 献

- 1) R. H. Hill and S. K. Ichiki: Phys. Rev. 128 (1962), 1140; 130 (1963), 150.
- 2) E. Nakamura and M. Hosoya: J. Phys. Soc. (Japan) 23 (1967), 844.
- 3) K. Nishikawa; Prog. Theor. Phys. 38 (1967), 305.

- 4) S. H. Glarum: J. Chem. Phys. 33 (1960), 1371

Kinetic Ising Model

松 原 武 生 (京大理)

吉 光 浩 二 ()

§ 1. Kinetic Ising Model の意義

二次相転移の Mathematical Model としての Ising Model は次のような点で意味を持っている。

- ① Exact solution が存在する。(二次元)
- ② Mathematical structure が透明である。(代数的)
- ③ 有効性と限界。(物理現象の本質をとらえている。)

同様に相転移を含む系の Dynamics の Mathematical Model としての “Kinetic Ising Model” も上の点で意味を持ち得る。すなわち、

- ① 相転移の起る model で exact solution を求めることは出来ないか。
(一次元 Glauber Model は exact であるが有限温度で相転移が起らない。)

- ② Mathematical structure が透明で代数的処理が可能である。

- ③ 有効性。次のような system で有用である。

- (a) 二元合金
- (b) 強誘電体 (KDP, NaNO_2)
- (c) 生体高分子 (cooperative reaction)

このような点から “Kinetic Ising Model” の一般的 Formulation を考える。更にその 2, 3 の特別な場合を考える。

§ 2. Formulation

スピン系の配置を $\alpha \equiv \{\sigma\}$ で表わし、分布関数を $f(\alpha, t)$ とする。すべての配置についての和を